

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-236516

⑪ Int. Cl.⁴
B 01 D 53/22

識別記号 庁内整理番号
J-7824-4D
K-7824-4D

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 気体分離膜

⑮ 特 願 昭62-72836

⑯ 出 願 昭62(1987)3月25日

⑰ 発 明 者 吉 田 実 神奈川県川崎市幸区下平間68-1 市営住宅3-109
⑱ 発 明 者 佐々木 康 順 神奈川県鎌倉市由比が浜2-13 若宮ハイツ4-302
⑲ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 細 書

1 発明の名称

気体分離膜

2 特許請求の範囲

1. 延伸多孔質高分子支持体にシリコン系高分子物質を担持せしめてなる気体分離膜。

2. 延伸多孔質高分子支持体がポリテトラフルオロエチレン製である特許請求の範囲第1項記載の気体分離膜。

3. 延伸多孔質高分子支持体がポリオレフィン製である特許請求の範囲第1項記載の気体分離膜。

4. 約5~80重量部の延伸多孔質高分子支持体に対し約95~20重量部の割合でシリコン系高分子物質を担持させた特許請求の範囲第1項記載の気体分離膜。

5. 酸素富化膜として用いられる特許請求の範囲第1項記載の気体分離膜。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気体分離膜に関する。更に詳しくは、酸素富化膜などとして有効に使用される気体分離膜に関する。

(従来の技術)

従来酸素富化膜には、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリビニルピリジン、ポリエステルなどの高分子材料が素材として用いられている。ポリシロキサン系材料の場合には、酸素と酸素との分離率が約2程度と小さいが、酸素透過係数が大きいので、早くから実用化が進められている。

ところで、実用に照しては、十分な酸素透過量を得るために薄膜にする必要があるが、薄膜にすると今度は機械的強度が小さくなるため、その性能が十分に発揮されないという矛盾がみられるようになる。例えば、分離率が4.5と高く、酸素透過係数も 4.5×10^{-9} cc(STP)cm/cc・秒・cmHgとかなり良い値を示すポリトリメチルビニルシランも、それ単体では膜強度の大きい薄膜を得ることが困難である。

また、シリコン系高分子物質は、一般に有機溶

刑やガソリンなどに膨潤し易い性質を有しているため、このような雰囲気中にさらされる可能性のある用途、例えば省燃費、排気ガスの減少を狙った自動車エンジンへの適用を困難としている。

〔 発明が解決しようとする問題点 〕

かかる現状に鑑み、シリコン系高分子物質を用いた気体分離膜であって、膜強度が強くしかも耐油・耐薬品性にすぐれたものを求めて本発明者らは検討を重ねた結果、シリコン系高分子物質を延伸多孔質高分子支持体に担持せしめることにより、かかる課題が効果的に解決されることを見出した。

〔 問題点を解決するための手段 〕

従って、本発明は気体分離膜に係り、この気体分離膜は、延伸多孔質高分子支持体にシリコン系高分子物質を担持せしめてなる。

延伸多孔質支持体を形成する高分子物質としては、例えばポリテトラフルオロエチレンあるいはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンなどが用いられ、これらの高分子物質から形成された延伸多孔質支持体は、一般に約10～数

100 μ mの厚さのものとして用いられる。

また、シリコン系高分子物質としては、例えばジメチルシロキサン、トリメチルビニルシラン、トリメチルシリルプロピンなどの重合体が用いられる。

延伸多孔質高分子支持体へのシリコン系高分子物質の担持は、一般に前者の約5～80重量部に対し後者が約95～20重量部の割合で、例えば次のような方法によって行なうことができる。

(1) 予め延伸多孔質化させた高分子支持体へ、シリコン系高分子物質をトルエン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、塩化メチレン、トリクロルエチレン、 n -ヘキサン、キシレンなどに溶解させた有機溶剤溶液として含浸させ、有機溶剤を除去することによって担持させる方法

(2) 支持体形成用高分子物質粉末にシリコン系高分子物質または上記の如きその有機溶剤溶液を密封条件下で混合し、押出し、引抜き、ロール圧延、焼成などの方法を単独または組合せて適用し、適当な段階で用いられた有機溶剤を除去すること

により、延伸多孔質化すると共にそこにシリコン系高分子物質を担持させる方法

支持体として延伸多孔質体を用いるのは、この多孔質体が他の方法によって得られた多孔質体よりも、機械的強度の点においてすぐれているためである。一般には、多孔質化することにより、その材料の強度が低下するのが普通であるが、延伸法による多孔質化では強度低下がみられず、また柔軟性をも有するため、モジュール化する際その形状に応じて組み込む場合に有効である。

延伸多孔質体を用いることの他の利点としては、加工方法によって高空隙率のものが得られることが挙げられる。即ち、最高で98%の高空隙率のものが得られるため、膜の実質的透過面積が大きくとれ、膜材の物性および気体分離性能によって空隙を調整することで、適切な膜を得ることができる。

〔 発明の効果 〕

本発明に係る複合化された気体分離膜は、従来の多孔質体の複合化方法である単なるコーティン

グ方法あるいは積層方法とは異なり、多孔質体の空隙部分に膜材を一体化させる構造をとっているため、従来の複合化多孔質体にみられた膜材の剥離あるいは剥離防止用接着処理による膜機能の低下などがみられない。

また、支持体の多孔質化構造は、そこに担持させた膜材の架橋的な役割をも果たしているため、膜材の流出防止、形状保持などにも有効である。

このようにして、本発明に係る気体分離膜は、シリコン系高分子物質が本来有する膜機能を実質的に損なうことなく、膜強度の著しい向上および耐油・耐溶剤性の改善を達成せしめており、従って用途上の拡大が図れるなどそれによって得られる効果は火なるものがある。

〔 実施例 〕

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

予め延伸多孔質化した厚さ25 μ m、重さ5gのポリプロピレンシート(セラニーズ社製品ジェラガード)を、ポリトリメチルシリルプロピンの10重

ジメチルホルムアミド溶液500g中に12時間浸漬した後、48時間自然乾燥させ、更に減圧乾燥してジメチルホルムアミドを除去した。

このポリトリメチルシリルプロピン含浸ポリプロピレンシート(シート強度415kg/cm²)について、圧力法による気体分離膜としての評価を行ない、酸素と窒素とをそれぞれ単独で通過させたときの透過速度から換算される透過係数を求め、その比から分離率を算出した。

酸素の透過係数： $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$

窒素との分離率：1.7

比較例 1

ポリトリメチルシリルプロピンの10重量%ジメチルホルムアミド溶液を平滑なガラス板に流延し、48時間自然乾燥して得られた厚さ50μmのポリトリメチルシリルプロピンシート(シート強度36kg/cm²)について、実施例1と同様の膜性能の評価を行ない、次のような結果を得た。

酸素の透過係数： $7.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$

窒素との分離率：1.5

次のような結果を得た。

酸素の透過係数： $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$

窒素との分離率：2.5

また、この含浸シートをガソリン中に24時間浸漬したときの体積変化率を測定すると、+5%の値が得られた。

比較例 2

ポリジメチルシロキサン(SH410)100gに第3ブチルパーオキサイド0.5gを加え、この混合物を180℃、60kg/cm²、15分間の条件下で加熱成形した。得られた厚さ100μmのポリジメチルシロキサンシート(シート強度58kg/cm²)について、実施例2と同様の膜性能評価を行ない、次のような結果を得た。

酸素の透過係数： $7.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$

窒素との分離率：2.2

体積変化率：+114%

実施例 3

ポリエチレン粉末(三井石油化学製品ハイゼックスミベロンXH-220)120gに、ポリジメチルシロ

実施例 2

ポリテトラフルオロエチレン粉末(三井・デュボンフロケミカル製品テフロン6-J)100gに、第3ブチルパーオキサイド0.15gを加えたポリジメチルシロキサン(東レシリコン製品SH410、シリコンガム)の10重量%塩化メチレン溶液300gを密封容器中で混合し、この混合物を全重量が160gになる迄自然乾燥させた後、20kg/cm²の圧力で押し固めた。

この押し固めたものを、150kg/cm²の圧力下で厚さ1mmのシート状物に押し出し、押出方向およびそれと直角方向にそれぞれ50%宛2軸延伸してから40℃で12時間減圧乾燥し、塩化メチレンを完全に除去した。これを、180℃、50kg/cm²、10分間の条件下でプレス加硫し、金型に入れたまま、昇温速度4℃/分で340℃迄昇温し、そのまま10分間加熱した後急冷した。

得られたポリジメチルシロキサン担持ポリテトラフルオロエチレンシート(シート強度300kg/cm²)について、実施例1と同様の膜性能評価を行ない、

キサンを5重量%、ポリトリメチルビニルシランを5重量%それぞれ溶解させたトルエン溶液1200gを添加し、密封容器中で130℃に加熱して混合し、次いで減圧下でトルエンを完全に蒸発除去した後、185℃、50kg/cm²の条件下で厚さ2mmのシート状に一旦成形し、急冷した。次に、このシート状物を、140℃に加熱した間隔0.05mmのロール間を通過して引き出し、急冷した後、30℃の雰囲気中で50%延伸し、105℃で20kg/cm²の圧力をかけてシート状にプレスした。

このようにして得られたポリジメチルシロキサンおよびポリトリメチルビニルシラン担持ポリエチレンシート(シート強度421kg/cm²)について、実施例1と同様の膜性能評価を行ない、次のような結果を得た。

酸素の透過係数： $8.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg}$

窒素との分離率：3.5

代理人

弁理士 吉田俊夫